

06.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2003年10月 7日

出願番号
Application Number:

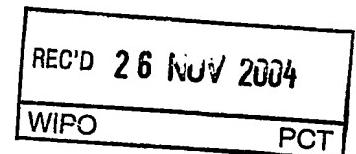
特願2003-348667

[ST. 10/C] :

[JP2003-348667]

出願人
Applicant(s):

独立行政法人物質・材料研究機構
増野 匡彦



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 NP03341-SH
【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】
 B82B 1/00
 B82B 3/00
 C01B 31/02

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目 2番 1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
【氏名】 宮澤 黒一

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目 2番 1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
【氏名】 須賀 唯知

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝公園一丁目 5番 30号 共立薬科大学内
【氏名】 増野 匡彦

【特許出願人】
【識別番号】 301023238
【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【特許出願人】
【識別番号】 503092456
【氏名又は名称】 増野 匡彦

【代理人】
【識別番号】 100093230
【弁理士】
【氏名又は名称】 西澤 利夫
【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009911
【納付金額】 7,000円
【その他】 国等以外の全ての者の持分の割合 1 / 3

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

フーラーエン誘導体の針状結晶からなることを特徴とするフーラーエン誘導体細線。

【請求項2】

フーラーエン誘導体とフーラーエンにより構成される針状結晶からなることを特徴とするフーラーエン誘導体細線。

【請求項3】

フーラーエン誘導体は、C₆₀のマロン酸ジエチルエステル誘導体、C₆₀のN-メチルピロリジン誘導体、C₆₀のフェロセン誘導体、およびC₆₀の白金誘導体からなる群より選択される請求項1または2のフーラーエン誘導体細線。

【請求項4】

針状結晶は、単結晶である請求項1ないし3のいずれかのフーラーエン誘導体細線。

【請求項5】

フーラーエン誘導体の針状結晶からなるフーラーエン誘導体細線の製造方法であって、少なくとも

フーラーエン誘導体を第1溶媒に溶解した溶液に、前記第1溶媒よりもフーラーエン誘導体の溶解能の低い第2溶媒を添加し、

前記溶液と前記第2溶媒との間に液一液界面を形成して、

前記液一液界面にてフーラーエン誘導体細線を析出させること

を特徴とするフーラーエン誘導体細線の製造方法。

【請求項6】

フーラーエン誘導体とフーラーエンにより構成される針状結晶からなるフーラーエン誘導体細線の製造方法であって、少なくとも

フーラーエン誘導体とフーラーエンを第1溶媒に溶解した溶液に、前記第1溶媒よりもフーラーエン誘導体およびフーラーエンの溶解能の低い第2溶媒を添加し、

前記溶液と前記第2溶媒との間に液一液界面を形成して、

前記液一液界面にてフーラーエン誘導体細線を析出させること

を特徴とするフーラーエン誘導体細線の製造方法。

【請求項7】

フーラーエン誘導体は、C₆₀のマロン酸ジエチルエステル誘導体、C₆₀のN-メチルピロリジン誘導体、C₆₀のフェロセン誘導体、およびC₆₀の白金誘導体からなる群より選択される請求項5または6のいずれかのフーラーエン誘導体細線の製造方法。

【請求項8】

第1溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、およびペンタンからなる群より選択される少なくとも1種である請求項5ないし7のいずれかのフーラーエン誘導体細線の製造方法。

【請求項9】

第2溶媒は、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、ブチルアルコール、およびペントノールからなる群より選択される請求項5ないし8のいずれかのフーラーエン誘導体細線の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】フラー・レン誘導体細線とその製造方法

【技術分野】

【0001】

この出願の発明は、フラー・レン誘導体細線とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、フラー・レン誘導体のみ、またはフラー・レン誘導体とフラー・レンが整然と配列して結晶性高く構成されるフラー・レン誘導体細線とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、マイクロマシン等の超小型デバイスが注目されている。これらの超小型デバイスを実現させる上では、電気駆動機構に電気を供給するための導電性細線が必要である。しかし、一般の金属細線は、結晶化により結晶粒界が形成されるため、粒界部に偏析される不純物による電気抵抗の増大、粒界部における破断、粒界部における表面粗さの増大等の問題がある。そこで、超小型デバイスにおける精巧な導電性細線として、炭素細線に注目が集まっている。

【0003】

一方、フラー・レンは炭素原子が球状ないしラグビー・ボール状に結合した炭素同素体の総称であり、その合成について、数多くの報告がなされている。フラー・レン分子は、平坦な結合面を層状に有するグラファイトとはその形状が大きく異なり、フラー・レン分子の結合面に曲率を持つことが大きな特徴である。フラー・レンは、金属化合物や有機化合物を内包させたり、同心球状に重ねたり、表面に官能基を導入したりすることにより強度、剛直性、電気抵抗、光学的性質、磁気的性質等を制御できることから、フラー・レンが規則的に結晶性高く連なった細線が得られれば、ナノ導電性材料として有用となることが期待される。

【0004】

フラー・レンの中でも、最も高い曲率を持つ分子がC₆₀である。C₆₀は、1985年に発見され（非特許文献1）、大量合成法については1990年に見出された（非特許文献2）。最近では、このC₆₀により構成される針状物質が注目されており、C₆₀のトルエン溶液から得られることなどが報告されている（例えば、非特許文献3）。しかし、従来報告されているこれらの方法は、C₆₀のトルエン溶液からC₆₀を析出させ、6ヶ月かけて20mmほどの非晶質針状物質を得るものであり、フラー・レンを構成要素とする1次元物質、特に、ワイヤ状材料を作製する場合には、十分な成長速度が得られないという点で実用的ではなかった。

【0005】

そこで、フラー・レン単量体の溶液にフラー・レンの貧溶媒を添加することにより得られる会合体が報告された（特許文献1）。しかし、このような会合体はフラー・レン単量体がファンデルワールス力で会合した粒状物質であり、結晶でも細線でもなかった。

【0006】

さらに、95重量%ヘキサン-5重量%ベンゼンにC₆₀を溶解した溶液を室温から80℃の間で蒸発してC₆₀針状物質を得る方法が報告された（非特許文献4）が、得られる針状結晶は極めて粗い表面を有し、多結晶体であった。そのため、導電材料として利用できるようなものではなかった。

【特許文献1】特開平10-1306号

【特許文献2】特開2003-1600 (US Patent Application No. 10/125333)

【非特許文献1】H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley; Nature, 318 (1985) 162-163

【非特許文献2】W. Kratschmer, Lowell D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman; Nature, 347 (1990) 354-357

【非特許文献3】S. Ogawa, H. Furusawa, T. Watanabe, and H. Yamamoto, "Obser

vation of condensed structure of C₆₀ assembled from solution" Journal of Physics and Chemistry of Solids 61 (2000) 1047-1050

【非特許文献4】Y. Yosida, Jpn. J. Appl. Phys. 1992; 31: L505

【非特許文献5】K. Miyazawa et al., J. Mater. Res., 17 [1] (2002) 83.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この出願の発明者らは、これまでに、フラーーゲン溶液を用いた液一液界面析出法により、フラーーゲン細線を作製する方法を見出し、新しい導電性材料としてフラーーゲン細線を報告している（特許文献2）。しかし、このような材料は、高密度の格子欠陥（転位、積層欠陥）を有していたため、半導体としての性質が、期待される程高くないという問題があった。

【0008】

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、フラーーゲン誘導体を基本構成単位とし、高い結晶性と半導体性能を示す細線とその簡便な製造方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、フラーーゲン誘導体の針状結晶からなることを特徴とするフラーーゲン誘導体細線を、また、第2には、フラーーゲン誘導体とフラーーゲンにより構成される針状結晶からなることを特徴とするフラーーゲン誘導体細線を提供する。

【0010】

この出願の発明は、第3には、フラーーゲン誘導体が、C₆₀のマロン酸ジエチルエステル誘導体、C₆₀のN-メチルピロリジン誘導体、C₆₀のフェロセン誘導体、およびC₆₀の白金誘導体からなる群より選択される前記いずれかのフラーーゲン誘導体細線を、また、第4には、針状結晶が単結晶であるフラーーゲン誘導体細線を提供する。

【0011】

さらに、この出願の発明は、第5には、フラーーゲン誘導体の針状結晶からなるフラーーゲン誘導体細線の製造方法であって、少なくとも、フラーーゲン誘導体を第1溶媒に溶解した溶液に、前記第1溶媒よりもフラーーゲン誘導体の溶解能の低い第2溶媒を添加し、前記溶液と前記第2溶媒との間に液一液界面を形成して、前記液一液界面にてフラーーゲン誘導体細線を析出させることを特徴とするフラーーゲン誘導体細線の製造方法を提供する。

【0012】

また、この出願の発明は、第6には、フラーーゲン誘導体とフラーーゲンにより構成される針状結晶からなるフラーーゲン誘導体細線の製造方法であって、少なくとも、フラーーゲン誘導体とフラーーゲンを第1溶媒に溶解した溶液に、前記第1溶媒よりもフラーーゲン誘導体およりフラーーゲンの溶解能の低い第2溶媒を添加し、前記溶液と前記第2溶媒との間に液一液界面を形成して、前記液一液界面にてフラーーゲン誘導体細線を析出させることを特徴とするフラーーゲン誘導体細線の製造方法を提供する。

【0013】

この出願の発明は、第7には、フラーーゲン誘導体が、C₆₀のマロン酸ジエチルエステル誘導体、C₆₀のN-メチルピロリジン誘導体、C₆₀のフェロセン誘導体、およびC₆₀の白金誘導体からなる群より選択される前記いずれかのフラーーゲン誘導体細線の製造方法を、第8には、第1溶媒が、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、およびペンタンからなる群より選択される少なくとも1種である前記いずれかのフラーーゲン誘導体細線の製造方法を、そして、第9には、第2溶媒が、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、ブチルアルコール、およびペンタノールからなる群より選択される前記いずれかのフラーーゲン誘導体細線の製造方法をも提供する。

【発明の効果】

【0014】

上記第1から第4の発明のフラー・レン誘導体細線において、細線は、フラー・レン誘導体のみからなる、またはフラー・レン誘導体とフラー・レンからなるものであり、フラー・レン誘導体の官能基を変更することにより、化学的、または電気化学的性質を制御することが可能となる。また、このようなフラー・レン誘導体細線は、結晶性が高く、良質な半導体として作用するものである。

【0015】

また、上記第5から第9の発明のフラー・レン誘導体細線の製造方法によれば、フラー・レン誘導体溶液またはフラー・レン誘導体とフラー・レンの混合溶液を用いて、液一液界面法により、結晶性が高く纖維長の長いフラー・レン誘導体細線を、簡便に、比較的短期間で得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

この出願の発明のフラー・レン誘導体細線は、フラー・レン誘導体のみ、またはフラー・レン誘導体とフラー・レンにより構成される針状結晶からなる細線である。このとき、「細線」とは、一般に「ウイスカー」、「ナノウイスカー」、「ナノファイバー」、「ワイヤ」と呼ばれるものを含む。

【0017】

この出願の発明のフラー・レン誘導体細線において、フラー・レン誘導体は、各種のフラー・レン (C_{60} 、 C_{70} 、 C_{82} など) に各種の官能基を結合したもの、およびそれらに各種の金属を内包させたものであってよい。具体的には、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{82} を始めとするフラー・レンに、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリール基、アシル基、アセチル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン基、シアノ基、アミノ基、イミノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホニル基、アシル基などの置換基を1つ以上有するもの、あるいは、それらがさらに、遷移金属や希土類金属を内包するものが例示される。中でも、 C_{60} のマロン酸ジエチルエステル誘導体、 C_{60} のN-メチルピロリジン誘導体、 C_{60} のフェロセン誘導体、および C_{60} の白金誘導体が好ましいものとして挙げられる。また、フラー・レンとしては、各種のフラー・レン (C_{60} 、 C_{70} 、 C_{82} など) が挙げられる。

【0018】

フラー・レン誘導体とフラー・レンにより構成される針状結晶からなるフラー・レン誘導体細線においては、フラー・レン誘導体とフラー・レンの組み合わせはどのようなものであってもよく、またその組成比についても限定されない。例えば、99.9:0.1~0.1:99.9の範囲で適宜調整できる。

【0019】

この出願の発明のフラー・レン誘導体細線において、フラー・レン誘導体（およびフラー・レン）は、後述の実施例からも明らかのように、整然と配列しており、針状結晶を構成してなるものである。このとき、針状結晶は、単結晶であってもよい。このようなフラー・レン誘導体の単結晶およびフラー・レン誘導体とフラー・レンからなる単結晶は、この出願の発明で初めて見出されたものであり、成長軸はフラー・レン誘導体（またはフラー・レン誘導体とフラー・レン）分子の最密充填方向である。

【0020】

また、この出願の発明のフラー・レン誘導体細線において、針状結晶は、とくに直径の大きなフラー・レン誘導体細線において、多結晶体を構成していてもよい。このとき、「多結晶体」とは、フラー・レン誘導体またはフラー・レン誘導体とフラー・レンの単結晶からなる細線が数本束になった構造を意味する。

【0021】

さらに、針状結晶は、フラー・レン誘導体（またはフラー・レン誘導体とフラー・レン）から構成される薄板が積層されている薄板積層体からなるものであってもよい。このとき、フラー・レンの薄板の厚さや形状は特に制限されない。例えば、1~50 nmの厚さのスラブ状のフラー・レン針状結晶が、1~100枚重ね合わされていてもよいし、厚さの異なる薄

板の組合せが、1～100組重ね合わされて形成されていてもよい。

【0022】

したがって、この出願の発明のフーレン誘導体細線は、従来公知のフーレンの多量体や会合体（特許文献1）とは結晶学的に異なるものであり、これらに誘導体を導入したようなものとはその構造、性質が全く異なることは明白である。

【0023】

この出願の発明のフーレン誘導体細線は、様々な直径および長さのものとすることができるが、とくに直径が数nm以上で、長さが数100μm～数cm程度のものとして得ることが可能である。したがって、この出願の発明のフーレン誘導体細線のアスペクト比（長さ／直径）は、数100以上にも及び、フーレン誘導体ナノウイスカーと呼ぶこともできる。

【0024】

この出願の発明のフーレン誘導体細線は、大きなアスペクト比を有するとともに、従来公知のフーレンのみからなる粉末結晶に比べ、強度が高く、異方性を有する。また、フーレンおよびフーレン誘導体は摩擦係数が小さく、しかも、それらの結晶には、結晶粒界が存在しないため、表面粗さは原子レベルで極めて小さい。摩擦係数の低い滑らかな表面を持つため、軽い導電性細線としての利用が可能になり、軽量化と表面粗さの点において、従来の金属細線における問題点が解消する。さらに、フーレン誘導体細線はフーレン誘導体における置換基の種類や数、フーレンに内包される物質等を適宜選択することによってその化学的性質や電気的性質を制御できる可能性をも有している。

【0025】

したがって、この出願の発明のフーレン誘導体細線は、さらに、電気産業、電子産業、自動車産業、機械産業、宇宙航空産業、医薬品産業、エネルギー産業等、幅広い分野においての利用や応用が期待されるものである。具体的には、強誘電性セラミックス・ポリマー、圧電素子、自己潤滑性セラミックス・ポリマー、絶縁材料、半導体材料、医薬品、光デバイス、水素貯蔵装置用材料等としての利用が考慮される。

【0026】

さらに、この出願の発明のフーレン誘導体細線は、高圧ホットプレスによってポリマー化させ、ポリマー化フーレン誘導体ワイヤとしたり、高圧でセラミックスとともにホットプレスすることにより、ポリマー化フーレン誘導体ワイヤーセラミックス複合体としたりすることも可能である。

【0027】

この出願の発明は、また、フーレン誘導体の針状結晶からなるフーレン誘導体細線の製造方法をも提供する。具体的には、少なくとも

(1) フーレン誘導体（または、フーレン誘導体とフーレン）を第1溶媒に溶解した溶液に、前記第1溶媒よりもフーレン誘導体（または、フーレン誘導体とフーレン）の溶解能の低い第2溶媒を添加する工程

(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液一液界面を形成させる工程

(3) 前記液一液界面にてフーレン誘導体細線を析出させる工程

により、フーレン誘導体細線が得られる。

【0028】

この出願の発明のフーレン誘導体細線の製造方法では、原料としてのフーレン誘導体は、各種のフーレン（C₆₀、C₇₀、C₈₂など）に各種の官能基を結合したもの、およびそれらに各種の金属を内包させたものであってよい。具体的には、C₆₀、C₇₀、C₈₂を始めとするフーレンに、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリール基、アシル基、アセチル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン基、シアノ基、アミノ基、イミノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホニル基、アシル基などの置換基を1つ以上有するもの、あるいは、それらがさらに、遷移金属や希土類金属を内包するものが例示される。中でも、C₆₀のマロン酸ジエチルエステル誘導体、C₆₀のN-メチルピロリジン誘導体、C₆₀のフェロセン誘導体、およびC₆₀の白金誘導体が好ましいもの

として挙げられる。また、フラー・レンとしては、各種のフラー・レン (C_{60} 、 C_{70} 、 C_{82} など) が挙げられる。

【0029】

また、フラー・レン誘導体とフラー・レンの組み合わせはどのようなものであってもよく、その組成比についても限定されない。例えば、99.9:0.1~0.1:99.9の範囲で適宜調整できる。

【0030】

この出願の発明において、フラー・レン誘導体（または、フラー・レン誘導体とフラー・レン）を溶解する第1溶媒は、フラー・レン誘導体（または、フラー・レン誘導体とフラー・レン）を溶解できるものであればよく、とくに限定されない。1種類の溶媒を単独で用いてもよいし、2種類以上の溶媒を混合溶媒として用いてもよい。なかでも、フラー・レン誘導体（およびフラー・レン）の溶解能が高い良溶媒として、非極性溶媒が好ましく挙げられる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、およびペンタンからなる群より選択される少なくとも1種の炭化水素系溶媒が例示される。第1溶媒として特に好ましいものとしては、トルエン、ベンゼン、及びヘキサンが挙げられる。

【0031】

このとき、フラー・レン誘導体（およびフラー・レン）溶液は、飽和溶液であっても、未飽和溶液であってもよいが、とくに飽和溶液を用いることが好ましい。飽和溶液を用いた場合には、フラー・レン誘導体細線が効率的に析出される。また、第1溶媒には、フラー・レン誘導体細線の析出を妨げないものであれば、フラー・レン誘導体（およびフラー・レン）の溶解能を高めるための添加剤を加えてもよい。

【0032】

この出願の発明のフラー・レン誘導体細線の製造方法において、第2溶媒は、フラー・レン誘導体（または、フラー・レン誘導体とフラー・レン）を溶解する第1溶媒とは異なる種類の溶媒系であればよく、1種類の溶媒を単独で用いても、2種類以上の溶媒を混合溶媒として用いてもよい。このような第2溶媒は、フラー・レン誘導体（およびフラー・レン）の溶解能が小さい貧溶媒であればよく、そのような溶媒系として、極性溶媒が挙げられる。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、およびペンタノール等のアルコール系溶媒、及びエチレングリコール等の多価アルコールが例示される。また、第2溶媒には、フラー・レン誘導体細線の析出を促進する第2溶媒以外の物質を助剤として添加してもよい。

【0033】

この出願の発明のフラー・レン誘導体細線の製造方法では、フラー・レン誘導体（または、フラー・レン誘導体とフラー・レン）の溶液と第2溶媒との間に液一液界面を形成し、この液一液界面を利用して、フラー・レン誘導体（または、フラー・レン誘導体とフラー・レン）の溶液から、フラー・レン誘導体（または、フラー・レン誘導体とフラー・レン）を構成要素とするフラー・レン誘導体細線を析出させることができる。

【0034】

このような液一液界面は、第1溶媒と第2溶媒とを互いに混じり合わない種類の溶媒系とすることにより形成することができる。また、液一液界面は、第1溶媒と第2溶媒とが永久に分離するように形成させる必要はなく、静置の最中に混和してもよい。したがって、特に好ましい溶媒の組合せとして、例えば、第1溶媒をトルエン、第2溶媒をイソプロピルアルコールとする組合せが挙げられる。

【0035】

さらに、液一液界面は、フラー・レン誘導体（または、フラー・レン誘導体とフラー・レン）の溶液に第2溶媒を静かに添加することによって形成することができる。この手法は、第1溶媒と第2溶媒とが、少なくとも一部において互いに混ざり合う種類の溶媒系で構成される場合、特に有効である。フラー・レン誘導体（およびフラー・レン）の溶液に第2溶媒を静かに添加する方法としては、第2溶媒を、フラー・レン誘導体（およびフラー・レン）の溶液を入れた容器の壁面を伝わせて加える方法（壁法）が挙げられる。あるいは、フラー・

ン誘導体（およびフラー・レン）の溶液を入れた容器に、第2溶媒を静かに滴下する方法（滴下法）を適用してもよい。

【0036】

このようなフラー・レン誘導体細線の製造方法においては、出発物質であるフラー・レン誘導体やフラー・レンの種類、純度、使用量、第1溶媒や第2溶媒の種類、各溶媒の使用量、添加剤の種類、温度、使用容器の材質や大きさ等を適宜設定できる。例えば、室温（約21°C）付近、好ましくは、-20°C～75°Cの温度、より好ましくは、10°C～30°Cの温度で製造することができる。また、容器は、フラー・レン誘導体細線の析出状態を確認し易い透明容器とすることが望ましい。フラー・レンの光化学反応を防止する目的で容器を遮光してもよいが、この出願の発明者らによれば、遮光を行わなくても結晶性の高いフラー・レン誘導体細線が得られることが明らかになっている。容器の大きさはとくに限定されないが、通常は、取り扱いが容易な直径20mm程度の瓶、あるいはフラー・レン誘導体細線を大量に製造する場合には、100mL等のビーカーを用いることができる。好ましくは、溶媒の蒸発を防ぐことができる蓋付き瓶（例えば、バイアル瓶）とする。また、容器の材質は、使用される第1溶媒および第2溶媒と反応し難く、安定で耐久性に優れたものであればよく、入手が容易なガラスが好ましく例示される。

【0037】

この出願の発明のフラー・レン誘導体細線の製造方法によって製造されるフラー・レン誘導体細線は、例えば、ろ過、遠心分離等の一般的な分離工程を経て溶液から分離することができる。また、得られたフラー・レン誘導体細線は、粉碎機等の手段により、適当な大きさに粉碎し、粒度、長さ等の均質なフラー・レン誘導体細線としてもよい。

【0038】

以下、実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【実施例】

【0039】

<実施例1>

C_{60} を飽和させたトルエン溶液に、 C_{60} マロン酸ジエチルエステル誘導体（ $C_{60}[C(COOC_2H_5)_2]$ ）を約5%含む溶液を添加し、混合した後、5mLのガラスバイアル瓶に約2mL注いだ。

【0040】

次いで、イソプロピルアルコール（IPA）をピペットを用いて、（a）バイアル瓶の壁面を静かに伝うように注入、または（b）静かに滴下し、液一液界面を形成した。これらのバイアル瓶をアルミ箔で遮光し、21°Cで10日間静置した。

【0041】

得られたフラー・レン誘導体細線の写真を図1に示した。また、図1（a）のフラー・レン誘導体細線の顕微鏡写真を図2に示した。直径がサブミクロンで長さが数百μmのフラー・レン誘導体細線と、直径が数μmから数百μmで長さが1mmのフラー・レン誘導体細線が確認された。

【0042】

また、図1（b）のフラー・レン誘導体細線の顕微鏡写真（図3）でも、フラー・レン誘導体細線が確認された。

【0043】

得られたフラー・レン誘導体細線の透過電子顕微鏡（TEM）写真を図4に示した。矢印で示した位置に、連続した消衰縞が見られたことから、フラー・レン誘導体細線が単結晶であることが確認された。したがって、得られたフラー・レン誘導体細線は、フラー・レン誘導体とフラー・レンの単結晶からなるものであり、とくに図2および3に示されるものについては、アスペクト比が100以上に達することから、ナノファイバーと呼べるものであることが示された。

【0044】

また、フーラーゲン誘導体細線の高分解能透過電子顕微鏡（H R T E M）像（図5）から、フーラーゲン誘導体細線では、C₆₀が整然と配列し、結晶性が高いことが示された。

【0045】

さらに、その高速フーリエ変換（F F T）像から、格子定数を解析した。体心正方晶を仮定することにより、格子定数 $a = 0.999 \text{ nm}$ 、 $c = 2.026 \text{ nm}$ を得た。これまでの研究で、C₆₀単結晶ナノサイズカーナーの格子定数は、 $a = 0.962 \text{ nm}$ 、 $c = 1.50 \text{ nm}$ と求められていることから（非特許文献5）、フーラーゲン誘導体細線におけるc軸の大きな増加とa軸の増加は、官能基を有するフーラーゲン誘導体が固溶することによるものであることが示された。

<実施例2>

ガラスバイアル瓶中で、C₆₀[C(COOCH₂H₅)₂]を飽和させたトルエン溶液に、イソプロピルアルコールを静かに添加し、トルエン飽和溶液（下層）／イソプロピルアルコール（上層）となる液一液界面を形成し、約21℃で1週間静置して、C₆₀[C(COOCH₂H₅)₂]のみからなるフーラーゲン誘導体細線を得た。

【0046】

得られたフーラーゲン誘導体細線の光学顕微鏡写真を図6に、その拡大像を図7に示した。フーラーゲン誘導体細線は、長さが1mm以上にも成長することが確認された。また、フーラーゲン誘導体細線は、薄板が積層した構造を有する針状結晶からなることが確認された。さらに、得られた結晶の中には、図8に示されるように、直径が5μm弱のものもあった。

【0047】

図9に、C₆₀[C(COOCH₂H₅)₂]からなるフーラーゲン誘導体細線細線のTEM写真を示した。制限視野電子線回折图形（S A E D P）から明らかのように、C₆₀[C(COOCH₂H₅)₂]細線は単結晶であった。格子定数は、 $a = 0.98 \text{ nm}$ 、 $c = 1.55 \text{ nm}$ と求められた。

【0048】

また、図10に $a = 0.98 \text{ nm}$ 、 $c = 1.68 \text{ nm}$ の格子定数を持つC₆₀[C(COOCH₂H₅)₂]細線の高分解能像を示した。C₆₀[C(COOCH₂H₅)₂]が、矢印で示すように、規則的に並んでいることが確認された。格子定数 a の値から、誘導体分子のC₆₀ケージ間にマロン酸原子団が介在することなく、成長軸方向にC₆₀が細密充填をとっていることが明らかになった。

【産業上の利用可能性】**【0049】**

以上詳しく述べたとおり、この発明によって、フーラーゲン誘導体を基本構成単位とし、高い結晶性と半導体性能を示すフーラーゲン誘導体細線と、それを簡便に製造する方法が提供される。

【図面の簡単な説明】**【0050】**

【図1】この出願の発明の実施例において製造されたC₆₀マロン酸ジエチルエステル誘導体とC₆₀からなるフーラーゲン誘導体細線を示した写真に代わる図である。（フーラーゲン誘導体とフーラーゲンの溶液に（a）バイアル瓶の壁面を静かに伝うように第2溶媒を注入、（b）第2溶媒を静かに滴下）

【図2】この出願の発明の実施例において、フーラーゲン誘導体とフーラーゲンの溶液に、バイアル瓶の壁面を静かに伝うように第2溶媒を注入して得られたフーラーゲン誘導体細線の顕微鏡像を示した図である。

【図3】この出願の発明の実施例において、フーラーゲン誘導体とフーラーゲンの溶液に、第2溶媒を静かに滴下して得られたフーラーゲン誘導体細線の顕微鏡像を示した図である。

【図4】この出願の発明の実施例において得られたフーラーゲン誘導体細線の透過電子

顕微鏡（TEM）像を示した図である。（矢印：消衰縞）

【図5】この出願の発明の実施例において製造されたフラーレン誘導体細線の高分解能透過電子顕微鏡（HRTEM）像を示した図である。（(b)は(a)の拡大図である。）

【図6】この出願の発明の実施例において得られたC₆₀マロン酸ジエチルエステル誘導体からなるフラーレン誘導体細線の光学顕微鏡像を示した図である。

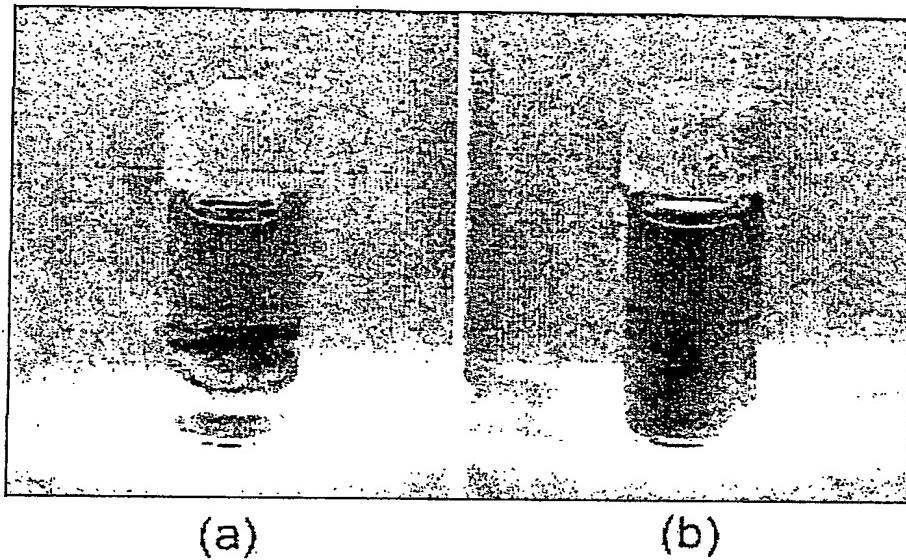
【図7】図6の光学顕微鏡像の拡大像を示した図である。

【図8】この出願の発明の実施例において得られたC₆₀マロン酸ジエチルエステル誘導体からなるフラーレン誘導体細線の光学顕微鏡像を示した図である。

【図9】この出願の発明の実施例において得られたC₆₀マロン酸ジエチルエステル誘導体からなるフラーレン誘導体細線細線のTEM像を示した図である。（(a) TEM像、(b)制限視野電子線回折图形（SAEDP））

【図10】この出願の発明の実施例において得られたa=0.98nm、c=1.68nmの格子定数を持つC₆₀マロン酸ジエチルエステル誘導体からなるフラーレン誘導体細線の高分解能像を示した図である。（(a) TEM像、(b)高速フーリエ変換（FFT）像）

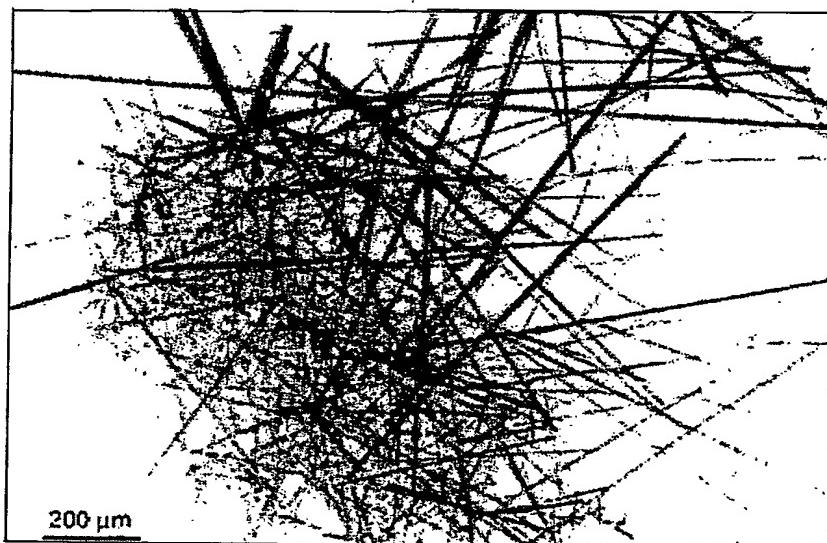
【書類名】図面
【図1】



(a)

(b)

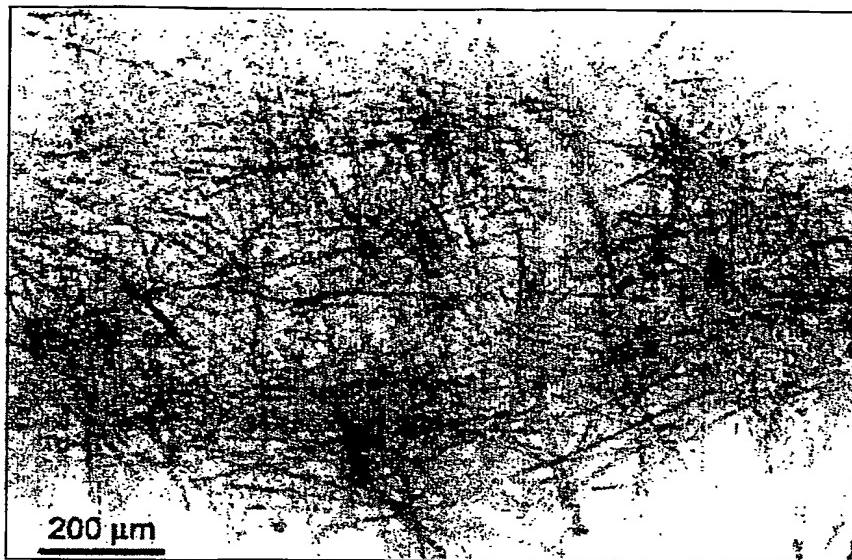
【図2】



BEST AVAILABLE COPY

出証特2004-3101901

【図3】



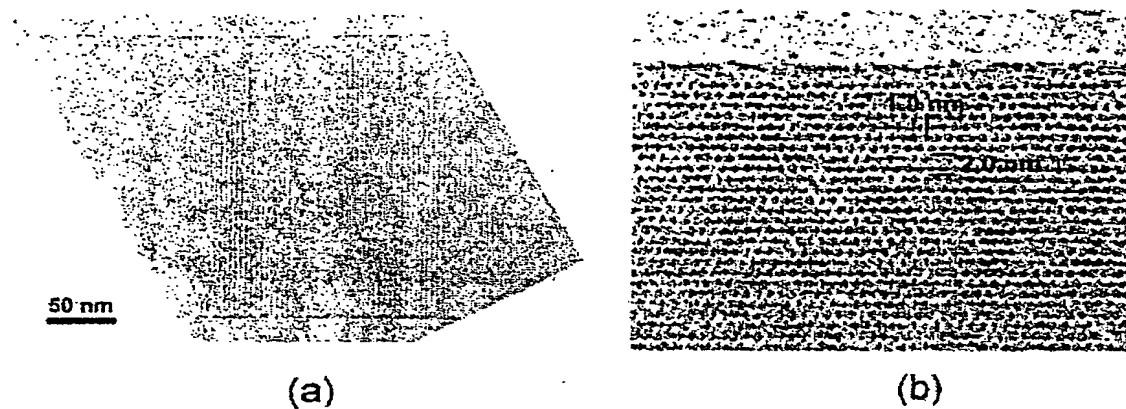
【図4】



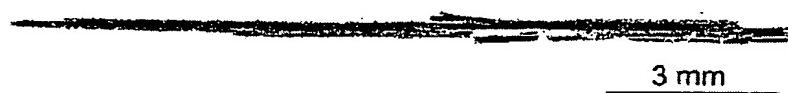
BEST AVAILABLE COPY

出証特2004-3101901

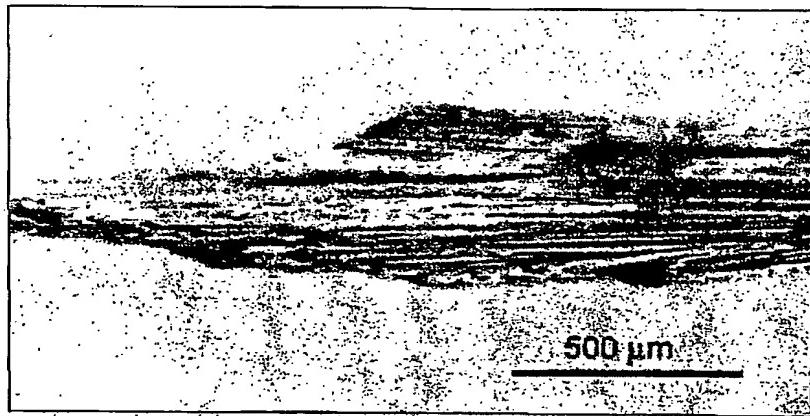
【図 5】



【図 6】



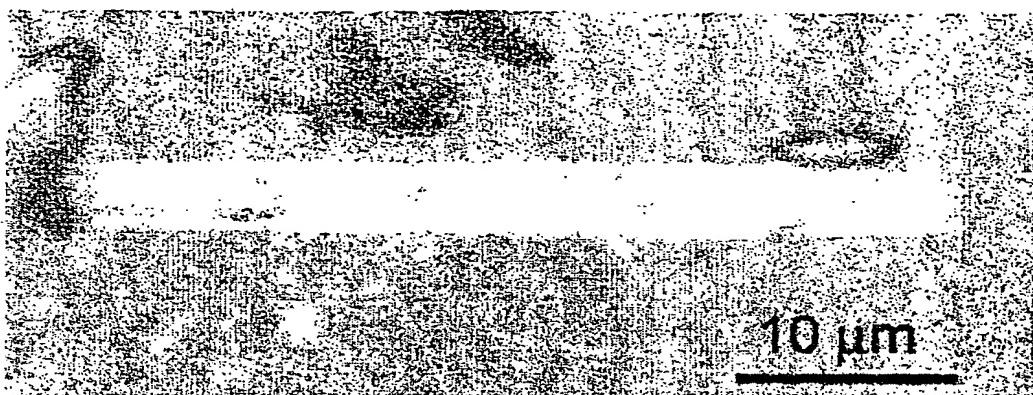
【図 7】



BEST AVAILABLE COPY

出証特 2004-3101901

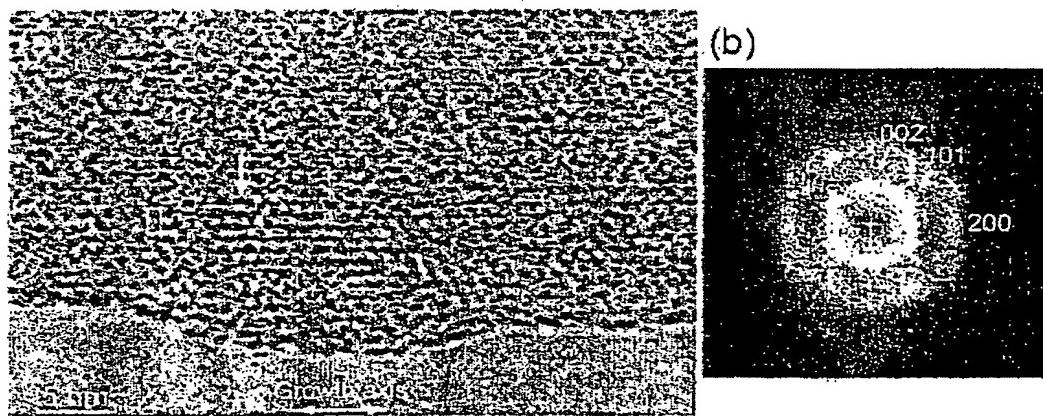
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 フラーレン誘導体を基本構成単位とし、高い結晶性と半導体性能を示す細線とその簡便な製造方法を提供する。

【解決手段】 フラーレン誘導体の針状結晶からなることを特徴とするフラーレン誘導体細線とする。

【選択図】図1

特願 2003-348667

出願人履歴情報

識別番号 [301023238]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住所 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
氏名 独立行政法人物質・材料研究機構

特願 2003-348667

出願人履歴情報

識別番号 [503092456]

1. 変更年月日 2003年 3月10日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝公園一丁目5番30号 共立薬科大学内
氏名 増野 匠彦